

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОЙ ВЛАГИ НА ПРОЦЕСС МЕХАНОСИНТЕЗА CsPbI₃*

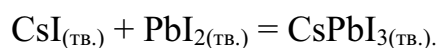
Механосинтез является одним из интереснейших методов получения широкого спектра химических соединений и материалов, в том числе и разнообразных сложных перовскитоподобных галогенидов, интенсивно изучаемых в последнее десятилетие [1, 2]. Отсутствие необходимости использовать для синтеза органические растворители, такие как диметилформамид (ДМФА) или диметилсульфоксид (ДМСО), высокий выход продукта, сравнительно небольшое время синтеза и масштабируемость метода – основные преимущества, делающие механосинтез весьма привлекательным синтетическим методом для исследователей и технологов [3]. Суть этого метода в контексте получения сложных перовскитоподобных галогенидов заключается в механической обработке смеси исходных солей в разнообразных шаровых мельницах [4] и даже обыкновенных ступках [5], в результате чего и протекает механохимическая реакция образования нового химического соединения.

Удивительная легкость, с которой протекают механохимические реакции в системах AMX_3 ($A = CH_3NH_3^+$, Cs^+ , Rb^+ ; $M = Pb$, Sn ; $X = Cl$, Br , I), порождает ряд вопросов касательно механизмов, по которым эти реакции протекают, и факторов, определяющих эти механизмы. Одним из таких факторов в механохимии является наличие/отсутствие или образование в процессе синтеза каких-либо подвижных фаз, в том числе жидких, облегчающих взаимную диффузию компонентов системы в процессе механохимического взаимодействия. Однако, несмотря на то, что механохимия уже имеет достаточно много примеров систем, в которых наличие жидкой фазы имеет значительное влияние на ход процесса механосинтеза [6], до сих пор нет четкого и однозначного понимания ро-

* © Мазурин М. О., Иванов И. Л., Цветков Д. С., 2020

ли жидкости в механохимических процессах, протекающих как в органических системах, так и в неорганических [7, 8].

Целью данной работы является изучение влияния влажности на процесс механосинтеза перовскитоподобных галогенидов, в частности CsPbI₃. Для этого была проведена серия экспериментов по механосинтезу CsPbI₃ из смеси CsI и PbI₂ (в вибрационной микромельнице Vibrator DDR-GM9458, 50 Гц) при одинаковом времени механической активации (15 мин) и одинаковой массе шихты (2 г), однако при различной начальной влажности исходных компонентов. Процесс образования CsPbI₃ можно отразить уравнением:



Предварительное изучение сорбции воды исходными порошками галогенидов цезия и свинца показало, что последние негигроскопичны и практически не сорбируют воду, в то время как галогениды цезия способны поглощать значительные количества водяного пара из окружающей атмосферы вплоть до образования концентрированных растворов при длительной выдержке первоначально взятой сухой соли во влажной атмосфере. Поэтому в дальнейшем для регулирования влажности реакционной смеси использовали предварительно увлажненный CsI и практически сухой PbI₂.

Всего рассмотрено 4 варианта синтеза: а) с использованием CsI, высушенного в течение 3 ч при 100 °С под вакуумом; б) с использованием CsI, выдержанного 18 ч в эксикаторе над насыщенным раствором CuSO₄ (активность воды 0,967 [9]); в) с прямым добавлением 35 мкл воды (что отвечает той же влажности реакционной шихты, как и в случае (б)) в камеру вибромельницы; г) с прямым добавлением 40 мкл этилацетата в камеру вибромельницы.

Фазовый состав всех синтезированных в ходе процедуры порошков был исследован рентгенографически (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, излучение Cu-Kα). Далее для оценки относительного содержания исходных, промежуточных и конечных продуктов и анализа микроструктурных параметров был проведен полнопрофильный анализ дифрактограмм методом Ритвельда (FullProf

Suite, Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt [10]). Полученные результаты суммированы в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты количественного рентгенофазового анализа порошков, полученных после механосинтеза шихты CsI-PbI_2 в течение 15 минут при различных начальных условиях

Вариант	Мольная доля, %			
	CsPbI_3	CsI	PbI_2	Cs_4PbI_6
а	21,60	45,89	32,51	-
б	93,00	-	4,00	3,00
в	92,45	4,55	2,23	0,77
г	48,62	19,57	31,81	-

Таблица 2

Параметры микроструктуры, полученные из результатов полнопрофильного анализа; ε – параметр микронапряжения, $\langle D \rangle$ – средний размер области когерентного рассеяния

Вариант	Вещество	$\sim \langle D \rangle$, нм	ε , %
а	CsPbI_3	27	41,6
	CsI	141	19,7
	PbI_2	17	45,5
б	CsPbI_3	54	13,8
	CsI	-	-
	PbI_2	34	9,2
в	CsPbI_3	81	15,3
	CsI	-	-
	PbI_2	139	49,6

г	CsPbI ₃	59	18,6
	CsI	63	7,4
	PbI ₂	42	11,0

Из полученных данных можно заключить, что:

- добавление в систему воды как в явном виде, так и в виде адсорбированной влаги резко увеличивает степень превращения исходных реагентов в продукт;
- добавление в систему этилацетата как жидкости, в которой не растворим ни один компонент системы, приводит к увеличению степени превращения, однако в меньшей степени, чем при добавлении воды;
- введение в систему жидкости в любом виде, по всей видимости, приводит к ощутимому уменьшению микронапряжений, что в свою очередь может говорить о возможности перекристаллизации веществ в ходе механосинтеза.

Список литературы

1. *Zhu Z.-Y. et al.* Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of Composition-Tunable Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – V. 8, № 7. – P. 1610–1614. DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b00431.
2. *Manukyan K.V. et al.* Mechanochemical synthesis of methylammonium lead iodide perovskite // *Journal of Materials Science*. – 2016. – V. 51, № 19. – P. 9123–9130. DOI: 10.1007/s10853-016-0165-4.
3. *Hong Z. et al.* Completely Solvent-free Protocols to Access Phase-Pure, Metastable Metal Halide Perovskites and Functional Photodetectors from the Precursor Salts // *iScience*. – 2019. – V. 16. – P. 312–325. DOI: 10.1016/j.isci.2019.05.042.
4. *Palazon F. et al.* Mechanochemical synthesis of inorganic halide perovskites: evolution of phase-purity, morphology, and photoluminescence // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V. 7, № 37. – P. 11406–11410.

DOI: 10.1039/C9TC03778K.

5. *Pal P. et al.* All-Solid-State Mechanochemical Synthesis and Post-Synthetic Transformation of Inorganic Perovskite-type Halides // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – V. 24, № 8. – P. 1811–1815. DOI: 10.1002/chem.201705682.

6. *Bowmaker G.A.* Solvent-assisted mechanochemistry // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, № 4. – P. 334–348. DOI: 10.1039/C2CC35694E.

7. *Do J.-L., Friščić T.* Mechanochemistry: A Force of Synthesis // *ACS Central Science*. – 2016. – V. 3, № 1. – P. 13–19. DOI: 10.1021/acscentsci.6b00277.

8. *Boldyreva E.* Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42, № 18. – P. 7719. DOI: 10.1039/c3cs60052a.

9. *Pollio M.L., Kitic D., Resnik S.L.* Research Note:AwValues of Six Saturated Salt Solutions at 25 °C. Re-examination for the Purpose of Maintaining a Constant Relative Humidity in Water Sorption Measurements // *LWT - Food Science and Technology*. – 1996. – V. 29, № 4. – P. 376–378. DOI: 10.1006/fstl.1996.0058.

10. *Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B.* Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 // *Journal of Applied Crystallography*. – 1987. – V. 20, № 2. – P. 79–83. DOI: 10.1107/S0021889887087090.